

JP 2001-073159

published on March 31, 2001

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-73159

(P2001-73159A)

(43) 公開日 平成13年3月21日 (2001.3.21)

(51) Int.Cl.⁷
C 23 C 18/28
C 08 J 7/04
C 23 C 18/40
18/44
// C 08 L 79:08

識別記号
CFG

F I
C 23 C 18/28
C 08 J 7/04
C 23 C 18/40
18/44

A 4 F 0 0 6
CFGD 4 K 0 2 2

テマコト[®](参考)

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平11-247667

(22) 出願日 平成11年9月1日 (1999.9.1)

特許法第30条第1項適用申請有り 平成11年3月3日
社団法人エレクトロニクス実装学会発行の「第13回エレ
クトロニクス実装学術講演大会講演論文集」に発表

(71) 出願人 591138566

日本リーロナール株式会社
東京都中央区東日本橋2丁目28番5号

(72) 発明者 清田 優

埼玉県北足立郡伊奈町栄3-169-5

(72) 発明者 鵜舟 秀美

大阪府高槻市真上町5丁目38-34

(74) 代理人 100059959

弁理士 中村 稔 (外10名)

Fターム(参考) 4F006 AA39 AB73 BA07 CA08 DA04
4K022 AA15 AA42 BA08 BA18 BA35
CA04 CA08 CA08 CA12 CA18
DA01 DB02 DB03 DB04

(54) 【発明の名称】 ポリイミド樹脂表面への導電性皮膜の形成方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 作業環境に優れ、接着剤を使用することなく、ポリイミド樹脂表面に優れた密着力を有する導電性皮膜又はそのパターンを形成できる方法を提供する。

【解決手段】 ポリイミド樹脂表面に導電性皮膜を形成する方法であって、以下の工程：(1) ポリイミド樹脂表面をアルカリ水溶液で処理して、前記ポリイミド樹脂のイミド環を開環してカルボキシル基を生成する工程、(2) 前記カルボキシル基を中和する工程、(3) 前記カルボキシル基を、銅又はパラジウム溶液で処理することにより、前記カルボキシル基の銅又はパラジウム塩を生成する工程、及び(4) 前記銅又はパラジウム塩を還元して、前記ポリイミド樹脂表面に前記銅又はパラジウム金属の皮膜を形成する工程から構成される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】ポリイミド樹脂表面に銅又はパラジウムからなる導電性皮膜を形成する方法であって、以下の工程：

(1) ポリイミド樹脂表面をアルカリ水溶液で処理して、前記ポリイミド樹脂のイミド環を開環してカルボキシル基を生成する工程、(2) 前記カルボキシル基を中和する工程、(3) 前記カルボキシル基を、銅又はパラジウム溶液で処理することにより、前記カルボキシル基の銅又はパラジウム塩を生成する工程、及び(4) 前記銅又はパラジウム塩を還元して、前記ポリイミド樹脂表面に前記銅又はパラジウム金属の皮膜を形成する工程、を含有することを特徴とする方法。

【請求項2】ポリイミド樹脂表面に銅又はパラジウムからなる導電性皮膜パターンを形成する方法であって、以下の工程：(1) ポリイミド樹脂表面をアルカリ水溶液で処理して、前記ポリイミド樹脂のイミド環を開環してカルボキシル基を生成する工程、(2) 前記カルボキシル基を中和する工程、(3) 前記カルボキシル基を、銅又はパラジウム溶液で処理することにより、前記カルボキシル基の銅又はパラジウム塩を生成する工程、(4) 前記銅又はパラジウム塩を表面に有する前記ポリイミド樹脂の表面に還元剤を塗布する工程、及び(5) 前記ポリイミド樹脂の表面にマスクパターンを通して紫外線を照射する工程、を含有することを特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】ポリイミド樹脂は、分子中にイミド五員環を介してモノマー単位が連結されているポリマー樹脂であり、例えば、オキシジアニリンと無水ビロメリット酸との反応から生成するものが挙げられる。ポリイミド樹脂は、耐熱性、難燃性、機械的強度及び電気特性等に優れているため、電子部品や、機械部品等の広い分野に利用されている。特に、近年のエレクトロニクスの急激な進歩に伴って、フレキシブルプリント配線板(FPC)をはじめ、TAB用フィルムキャリア、多層配線板などに広く利用されている。従来、ポリイミドフィルム上に接着剤を用いないで銅箔を形成する方法には、蒸着法や、キャスト法、めっき法等がある。特に、従来から広く利用されているめっき法としての無電解銅めっき法は、PTHには適用されているが、ポリイミド樹脂上に形成した銅箔に対しては、十分なピール強度を付与するのが困難である。また、無電解銅めっき液は、使用されるホルマリンの発癌性の問題や、キレート剤の排水規制等によって、その使用が問題となっている。

【0002】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明は、接着剤を使用せずに、直接ポリイミド樹脂表面に、ピール強度の向上した金属の導電性薄膜又はパターンを形成する方法を提供することを目的とする。

【0003】

【問題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を達成するため、鋭意検討した結果、以下の方法によって、上記課題が確実に達成できることを見出し、本発明に到達したものである。即ち、本発明は、以下の発明にある。

1. ポリイミド樹脂表面に銅又はパラジウムからなる導電性皮膜を形成する方法であって、以下の工程：

(1) ポリイミド樹脂表面をアルカリ水溶液で処理して、前記ポリイミド樹脂のイミド環を開環してカルボキシル基を生成する工程、(2) 前記カルボキシル基を中和する工程、(3) 前記カルボキシル基を、銅又はパラジウム溶液で処理することにより、前記カルボキシル基の銅又はパラジウム塩を生成する工程、及び(4) 前記銅又はパラジウム塩を還元して、前記ポリイミド樹脂表面に前記銅又はパラジウム金属の皮膜を形成する工程、を含有することを特徴とする方法。

2. ポリイミド樹脂表面に銅又はパラジウムからなる導電性皮膜パターンを形成する方法であって、以下の工程：

(1) ポリイミド樹脂表面をアルカリ水溶液で処理して、前記ポリイミド樹脂のイミド環を開環してカルボキシル基を生成する工程、(2) 前記カルボキシル基を中和する工程、(3) 前記カルボキシル基を、銅又はパラジウム溶液で処理することにより、前記カルボキシル基の銅又はパラジウム塩を生成する工程、(4) 前記銅又はパラジウム塩を表面に有する前記ポリイミド樹脂の表面に還元剤を塗布する工程、及び(5) 前記ポリイミド樹脂の表面にマスクパターンを通して紫外線を照射する工程、を含有することを特徴とする方法。

【0004】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明で使用されるポリイミド樹脂としては、分子中にイミド五員環を介してモノマー単位が連結されているポリマーであれば、特に制限なく、各種のポリイミド樹脂を使用することができる。このようなポリイミド樹脂としては、例えば東レ・デュポン社製カブトンフィルム100-Hや、200-H等が使用できる。まず、ポリイミド樹脂は、アルカリ水溶液によって処理する。

この処理には、例えば、このアルカリ水溶液中にポリイミド樹脂を浸漬することによって容易に行なうことが可能である。アルカリ水溶液としては、水酸化カリウムや水酸化ナトリウムの水溶液を使用することができる。このアルカリ水溶液処理により、例えば、図1に示されるように、ポリイミド樹脂のイミド環が開環して、ポリアミド酸を生成する。

【0005】アルカリ水溶液の濃度は、一般に、3~10M、好ましくは、4~6Mである。10M以上では、ポリイミド樹脂への反応が激しくなり過ぎ、素地の劣化を引き起こし易い。処理温度は、一般に、20~70

℃、好ましくは、50～60℃である。処理時間は、通常、3～10分でよく、好ましくは、4～6分である。アルカリ水溶液で処理されたポリイミド樹脂は、次いで、中和される。中和は、カルボキシル基への変換により強アルカリ性に変化した樹脂表面を、酸性溶液によって中和することを目的としている。酸としては、例えば、塩酸等を使用できる。酸の濃度は、例えば、0.5～1.0M、好ましくは、4～6Mである。処理温度は、例えば、15～50℃、好ましくは、20～30℃である。処理時間は、通常、0.5～5分、好ましくは、1～2分である。

【0006】このように中和したポリイミド樹脂は、そのカルボキシル基を導電性皮膜用の金属イオンの塩とするために、銅又はパラジウム溶液で処理する。銅又はパラジウム溶液中の銅又はパラジウムイオンの濃度は、例えば、0.01～1M、好ましくは、0.04～0.1Mである。必要なならば、銅又はパラジウム溶液中にエチレンジアミン等のキレート剤や緩衝剤を配合してもよい。処理温度は、一般に、10～40℃、好ましくは、20～30℃である。処理時間は、1～10分、好ましくは、3～7分である。

【0007】このようにして形成されたカルボキシル基の銅又はパラジウム塩を有するポリイミド樹脂は、還元して、表面に銅又はパラジウム皮膜を有するポリイミド樹脂を生成する。還元は、例えば、金属塩を表面に有するポリイミド樹脂を還元剤と接触することによって行うことができる。還元剤としては、例えば、水素化ホウ素ナトリウムや、次亜リン酸及びその塩、ジメチルアミンボラン等を使用することができる。還元剤の濃度は、例えば、0.003～0.02M、好ましくは、0.005～0.007Mである。この濃度が、0.003M未満では、還元反応が遅すぎ、一方、その濃度が、0.02Mを超えると、析出した金属が脱落し易いので好まし*

硫酸銅

75g/1

硫酸

190g/1

塩素

50ppm

ST-901AM (日本リーロナル社製) (光沢剤)

2ml/1

ST-901BM (日本リーロナル社製) (界面活性剤) 5ml/1

【0011】めっき皮膜の厚みとしては、好ましくは、25～30μmであることが適当である。このようにして得られた銅めっき皮膜は、水洗され、汎用の防錆剤(例えば、メルテックス社製エンテックCu-56)で処理した後、更に、水洗され、そして、乾燥され、銅又※

(例1)

カルボキシル基への変換

例えば、5M KOH溶液

水洗

例えば、6M HCl溶液

中和

水洗

金属イオンの吸着

水洗

例えばパラジウム塩及び/又は銅塩の水溶液

*くない。

【0008】上記のように、還元剤により処理することによって、ポリイミド樹脂の表面に金属皮膜(触媒核)を形成することができる。一方、例えば、蟻酸水溶液等の還元剤の溶液を、カルボキシル基の銅又はパラジウム塩を表面に有するポリイミド樹脂の表面に塗布し、次いで、例えば、石英ガラスマスクパターンを通して低圧水銀ランプ電源より紫外線を照射することにより、パターン状で金属皮膜(触媒核)を形成することができる。なお、パターン部以外の部分については、例えば、1%硝酸水溶液等に浸漬することによって除去できる。

【0009】このようにして形成された銅又はパラジウムからなる導電性金属皮膜又はパターンは、次いで、無電界銅めっきや、電気銅めっき等の処理を施すことができる。無電界銅めっき処理としては、従来から使用されている無電界銅めっき処理を任意に使用することができる。このような無電界銅めっき処理としては、例えば、中性無電界銅めっき処理等が挙げられる。電気銅めっき処理としては、例えば、硫酸銅めっき処理等が挙げられる。中性無電界銅めっき処理に使用される浴組成は、例えば、以下の通りである。

CuCl ₂	0.05モル/L
Co(NO ₃) ₂	0.15モル/L
エチレンジアミン	0.6モル/L
アスコルビン酸	0.01モル/L
2,2'-ビビリジル	20ppm
pH	6.75
浴温度	50℃

めっき皮膜の厚みとしては、好ましくは、25～30μmであることが適当である。

【0010】硫酸銅めっき処理に使用される浴組成は、例えば、以下の通りである。

75g/1

190g/1

50ppm

※はパラジウムからなる導電性皮膜を有するポリイミド樹脂が得られる。

【0012】典型的な導電性皮膜又はパターン形成処理については、以下の例が挙げられる。

【0013】

5

6

還元	例えば、石英ガラスマスクバターンを通して低圧
水銀ランプ	
紫外線照射	
水洗	
無電解銅めっき	無電解銅めっき
水洗	
防錆	例えば、メルテックス社製エンティックCu-56
水洗	
乾燥	

[0014]

10

(例2)

カルボキシル基の生成	例えば、5M KOH溶液
水洗	
中和	例えば、6M HCl溶液
水洗	
金属イオンの吸着	例えば、パラジウム塩及び/又は銅塩の水溶液
水洗	
還元	例えば、水素化ホウ素ナトリウム溶液
水洗	
電気銅めっき	硫酸銅めっき
水洗	
防錆	例えば、メルテックス社製エンティックCu-56
水洗	
乾燥	

[0015]

【実施例】以下、本発明について、実施例及び比較例により更に詳細に説明する。

実施例1

ポリイミド樹脂として、東レ・デュポン社製カブトンフィルム200-Hを、5MKOH溶液に50°Cにて5分浸漬し、イミド環を開環してカルボキシル基をポリイミド樹脂表面上に形成した。このポリイミド樹脂を6M塩酸溶液に25°Cで1分浸漬し、中和した。このポリイミド樹脂上における化学変化は、X線光電子分光分析(XPS)による表面状態分析によって確認した。図2は、ポリイミド樹脂表面のXPS(C1s)スペクトルの変化を示す。未処理の場合(上図)に比べて、KOH+HCl処理したものでは、C1sスペクトルのピーク分離に関して、約288.5eVのピークがブロードになり、イミド環(O=C-N-C=O)が開裂し、アミド結合(O=C-NH)286.9eVとカルボン酸(O=C-OH)289eVが生成することが分かる。また、285~287eVのショルダーの減少は、イミド結合に隣接するC(C-CO)の減少を示唆している。以上の結果より、ポリイミド樹脂を5MKOHで処理することにより、イミド環が開裂し、アミド結合とカルボキシル基が生成することが明らかとなった。

【0016】次いで、得られた中和ポリイミド樹脂を、CuSO₄/PdCl₂溶液(Cu²⁺+Pd²⁺=0.05M)に0.4Mエチレンジアミンを加えた混合溶液に室

30

40

50

温で1分浸漬し、カルボキシル基にCu²⁺及びPd²⁺の塩を形成した(ポリイミド樹脂にこれらの金属イオンを吸着した)。図3は、ポリイミド樹脂上の吸着したCu²⁺及びPd²⁺の量に対するPdCl₂濃度の効果を説明する。PdCl₂濃度の増大に従って、吸着Cu²⁺の量は減少し、吸着Pd²⁺量は増大して、PdCl₂濃度0.005Mでは980nmol/cm²のCu²⁺、109nmol/cm²のPd²⁺が吸着されたことが分かる。

【0017】このようにして得られたCu²⁺及びPd²⁺を吸着したカルボキシル基を有するポリイミド樹脂に、5MHCOONa水溶液(pH6)を塗布し、石英ガラスマスクバターンを通して140Wの低圧水銀ランプ電源(特殊光源株式会社製)より紫外線を1時間照射することにより、回路バターンで銅又はパラジウム金属を析出させた。回路バターン以外の部分については、1%HNO₃水溶液に樹脂を浸漬することによって金属イオンを除去した。次いで、得られた銅又はパラジウム金属からなる導電性金属層を触媒核として利用して、以下の浴組成を有する中性無電界銅めっき浴中にポリイミド樹脂を15分間浸漬して、回路バターンに対応した銅回路を形成した。

CuCl ₂	0.05モル/L
Co(NO ₃) ₂	0.15モル/L
エチレンジアミン	0.6モル/L
アスコルビン酸	0.01モル/L

7
 2,2'-ビビリジル 20 ppm
 pH 6.75
 浴温度 50°C

【0018】表面状態は、透過型電子顕微鏡(SEM)により観察した。また、表面電気伝導率は、マルチメータによって測定した。図4は、このようにして形成されたポリイミド樹脂表面上における銅パターンの表面モルホロジーを示す。CuSO₄/PdC1_x溶液におけるPdC1_x濃度の増大に伴い、鮮明な回路が形成される。PdC1_x濃度0.005Mにおいて微細な線及び点にも析出し、表面電気伝導率は、0.0069S/□を示した。

【0019】実施例2

実施例1に従って、東レ・デュポン社製カブトンフィルム200-Hを、5MKOH溶液に50°Cにて5分浸漬し、イミド環を開環して表面にカルボキシル基を有するポリイミド樹脂表面上に形成した。このポリイミド樹脂を6M塩酸溶液に25°Cで1分浸漬し、中和した。次いで、得られた中和ポリイミド樹脂を、0.05M塩化パラジウム溶液に室温にて1分間浸漬して、パラジウムイオンをポリイミド樹脂表面上のカルボキシル基と反応させて、吸着させた後、パラジウム金属塩を有するポリイミド樹脂を0.007MNaBH₄水溶液に浸漬した。還元処理した後の表面は金属光沢を呈していた。このようにして得られたパラジウム金属からなる導電性金属皮膜を有するポリイミド樹脂に対して、硫酸銅めっきを2A/dm²にて60分行い、約25μmの銅めっき層を形成した。この試料を水洗し、乾燥した後、めっき層を1mm角にナイフでカットし、テープ剥離テストを行なった結果、テープ側への皮膜の付着は認められず、良好な密着性を有していた。

【0020】実施例3

東レ・デュポン社製カブトンフィルム200-Hを、5MKOH溶液に50°Cで5分浸漬し、イミド環を開環して表面にカルボキシル基を生成したポリイミド樹脂を、6M塩酸溶液に25°Cで1分浸漬して、中和した後、0.025M硫酸銅、0.025M塩化パラジウム混合水溶液に室温で1分間浸漬して、銅及びパラジウム塩としてのカルボキシル基を有するポリイミド樹脂を生成した後、5M蟻酸水溶液を塗布した。次に、石英ガラスマスクパターンを通して140Wの低圧水銀ランプ電源より紫外線を1時間照射した。回路パターン以外に残存する金属イオンを1%硝酸溶液にて溶離除去した。触媒核が形成されたポリイミド樹脂は、実施例1で使用したものと同様の中性無電解銅めっき液に15分浸漬し、銅回路を形成した。この試料を水洗し、乾燥した後、ポリイミド樹脂上の金属皮膜を1mm角にナイフでカットし、テープ剥離テストを行なった結果、テープ側への皮膜の付着は認められず、良好な密着性を有していた。

【0021】実施例4

東レ・デュポン社製カブトンフィルム200-Hを、5MNaOH溶液に50°Cで5分浸漬し、イミド環を開環して表面にカルボキシル基を有するポリイミド樹脂を、6M塩酸溶液に25°Cで1分浸漬した後、0.05MPdC1_x溶液に室温で1分間浸漬して、パラジウムイオンをカルボキシル基に吸着させた。次に、得られたポリイミド樹脂を0.007MNaBH₄水溶液で還元して、パラジウムからなる導電性金属皮膜を形成した。還元処理後の表面は金属光沢を呈していた。この試料を水洗し、乾燥した後、金属皮膜を1mm角にナイフでカットし、テープ剥離テストを行なった結果、テープ側への皮膜の付着は認められず、良好な密着性を有していた。

【0022】実施例5

東レ・デュポン社製カブトンフィルム200-Hを、5MKOH溶液に50°Cで5分浸漬し、イミド環を開環して表面にカルボキシル基を有するポリイミド樹脂を、6M塩酸溶液に25°Cで1分浸漬し、中和した後、0.05MPdC1_x水溶液に室温で1分間浸漬し、パラジウムイオンを吸着後、5M蟻酸水溶液を塗布した。その後、石英ガラスマスクパターンを通して140Wの低圧水銀ランプ電源より紫外線を1時間照射した。回路部以外に残存する金属イオンを1%硝酸溶液にて溶離除去した。回路パターンで触媒核が形成されたポリイミド樹脂は、実施例1で使用した中性無電解銅めっき液に15分浸漬し、銅回路を形成した。この試料を水洗し、乾燥した後、金属皮膜を1mm角にナイフでカットし、テープ剥離テストを行なった結果、テープ側への皮膜の付着は認められず、良好な密着性を有していた。

【0023】

30 中性無電解銅めっきの組成及びめっき条件

CuSO ₄	0.15モル/L
トリエタノールアミン	0.70モル/L
HEDTA	0.02モル/L
DMAB	0.07モル/L
チオシアノ酸アンモニウム	1ppm
PEG1540	100ppm
pH	8.0
浴温度	50°C

【0024】比較例1

40 18M硫酸に60°Cにて4分浸漬しスルホ基を導入した東レ・デュポン社製カブトンフィルム200-Hを、1M水酸化カリウム/エタノール溶液に25°Cで2分浸漬した後、0.05M硫酸銅溶液に室温で5分浸漬し、銅イオンを吸着した後、0.007MNaBH₄水溶液により還元した。還元処理後の表面には金属薄膜が形成されなかった。

【0025】

【発明の効果】本発明は、接着剤を使用することなく、ポリイミド樹脂表面上に銅又はパラジウムからなる導電性皮膜又はそのパターンを形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】アルカリにより、ポリイミド樹脂のイミド環がどのように開環するのかを例示する。

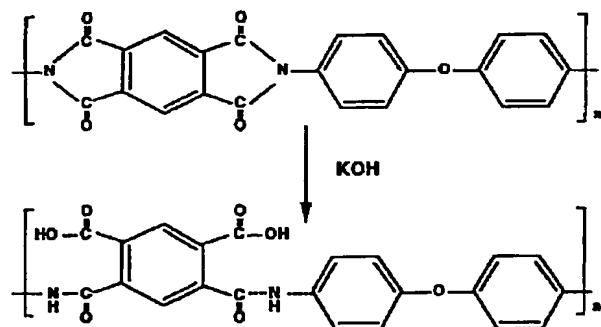
【図2】ポリイミド樹脂表面のXPS(C1s)スペクトルの変化を示す。

*

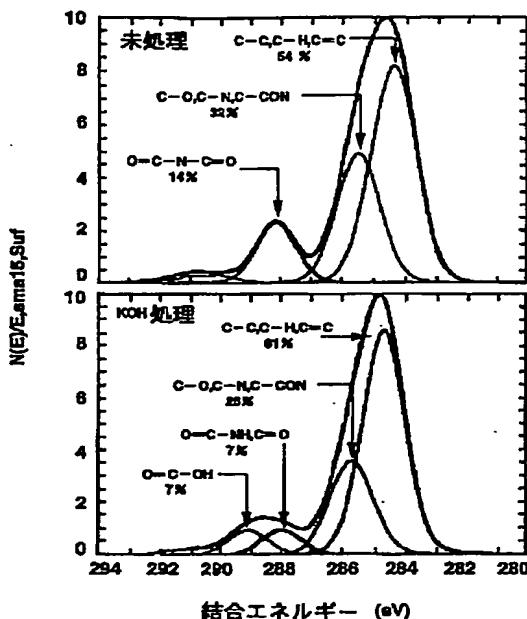
* 【図3】ポリイミド樹脂上の吸着したCu²⁺及びPd²⁺の量に対するPdCl₂濃度の効果を説明する。

【図4】ポリイミド樹脂表面上における銅パターンの表面モルホロジーを示す。

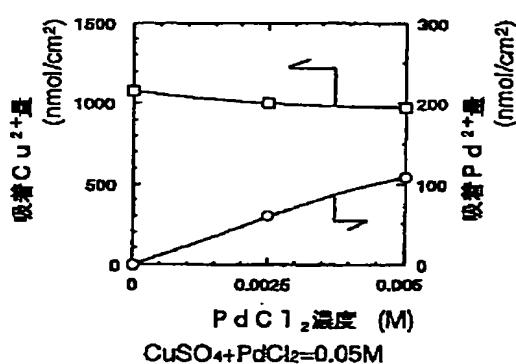
【図1】



【図2】



【図3】



ポリイミド樹脂上の吸着したCu²⁺及び
Pd²⁺の量に対するPdCl₂濃度の効果

【図4】



0.05M CuSO₄

0.0475M CuSO₄/
0.0025M PdCl₂

0.045M CuSO₄/
0.005M PdC

ポリイミド樹脂表面における
Cuパターンの表面モルホジー

BEST AVAILABLE COPY

This Page Blank (uspto)